

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ ОБРАБОТКИ ФЛУИДОВ (ПОТОКОВ)

1. МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Ключевые слова: полимерные мембраны, классификация, структура.

Рассмотрены классификация и морфология полимерных мембран, применяемых для процессов разделения жидких сред. Отражены особенности химического строения полимерных соединений, применяемых для изготовления мембран и области их практического применения.

Keywords: polymer membranes, classification, structure.

We consider the classification and morphology of the polymer membranes used for separation processes of liquid media. The features of the chemical structure of the polymer compounds used for the manufacture of membranes and their practical application.

Высокая степень нагрузки на окружающей среде реагентами, используемых в большинстве технологических процессов, а так же ужесточение экологических стандартов в последние годы требует гармонизации природоохранного законодательства всех европейских стран. Новая политика, направленная на развитие инновационных энергосберегающих и экологически чистых методов, таких как мембранные технологии, будут способствовать реализации интеграционной политики с точки зрения экологии и экономической политики [1-3].

Для решения важнейших народнохозяйственных задач, связанных с совершенствованием технологических процессов, улучшением качества продукции и обеспечением защиты окружающей среды, в химической, нефтехимической, газовой, микробиологической, пищевой, целлюлозно-бумажной, медицинской и др. отраслях промышленности начинают находить широкое применение мембранные методы разделения смесей жидкостей и газов, обессоливания, очистки и обезвреживания воды и водных растворов, концентрирования продуктов и т. п. [4-8].

Для концентрирования или очистки водных растворов широко используется мембранные процессы, осуществляемые под действием перепада давления, или баромембранные процессы. Размер частицы или молекулы, а так же химические свойства растворенного вещества определяют структуру мембраны, т.е. размер пор, их распределение по размеру, которые необходимы для разделения данной смеси. Различные баромембранные процессы можно классифицировать по размерам разделяемых частиц растворенного вещества и, следовательно, по структуре используемых мембран. К таким процессам относится микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Характеристики данных процессов показаны в табл. 1.

Мембраны, использующиеся в различных мембранных процессах можно классифицировать по разным признакам (рис. 1).

Таблица 1 – Диапазоны применения фильтрационных процессов

	Молекулярный вес, Да	Размер, Å	Относительный размер
Общая фильтрация		$1 \cdot 10^7$	Ионообменная смола
		$8 \cdot 10^6$	Диаметр швейной иглы
		$6 \cdot 10^6$	Дождь
		$4 \cdot 10^6$	Амёба
		$2 \cdot 10^6$	Кварцевый песок
		$1 \cdot 10^6$	Диаметр человеческого волоса
		$8 \cdot 10^5$	Толщина полиэтиленовой пленки
		$6 \cdot 10^5$	Пыльца
		$4 \cdot 10^5$	Частица ила
		$2 \cdot 10^5$	Капля тумана
Микрофильтрация		$1 \cdot 10^5$	Лейкоцит
		$8 \cdot 10^4$	Хлоропласт
		$6 \cdot 10^4$	Толщина асбестового волокна
		$4 \cdot 10^4$	Митохондрия
		$2 \cdot 10^4$	Кишечная палочка
		$1 \cdot 10^4$	Частица глины
		5000	Табачный дым
		2000	Бактериофаг
Ультрафильтрация	1000000	1000	ВИЧ
		800	Желатин
	500000		
		400	Вирус гепатита Б
	300000		
	100000	100	Эндотоксины
Обратный осмос		80	Альбумин
	50000		
		40	Сахароза
	30000		
Обратный осмос	10000	20	Фосфолипид
	1000	10	Фуллерен
	200	8	Глюкоза
	100	5	Ионы растворимых солей
	50	3	Молекула воды
		2	Атом цезия

Разнообразие мембран связано с тем, что последние имеют много специфических приложений. Различные типы и виды мембран необходимы для качественного выполнения каждого мембранного процесса. В связи с широкой областью применения мембран в данной работе кратко рассмотрены вопросы классификации различных мембранных процессов и типов мембран.

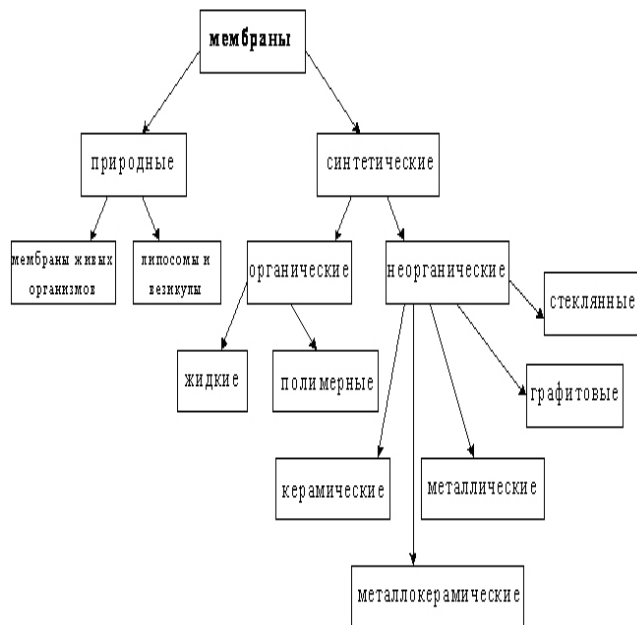


Рис. 1 - Классификация мембран по материалу изготовления и происхождению

Сама по себе мембрана использована быть не может. Для промышленного применения последние укладываются определённым образом и фиксируются в устройствах различной конструкции, что в совокупности образует мембранный модуль. Классификация мембранных модулей в зависимости от типа мембран и материалов, из которых они сделаны, представлена на рисунке 2.

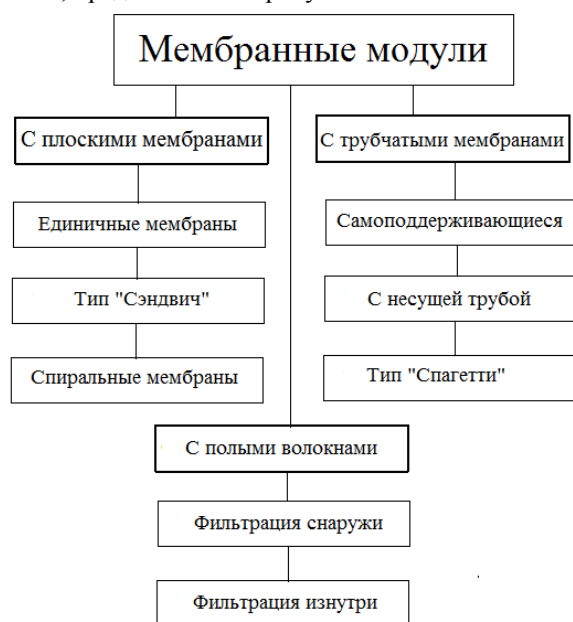


Рис. 2 - Общая классификация типов мембранных модулей

За время существования мембранных процессов в течение последних десяти лет на рынке появился широкий ассортимент специализированных мембран от различных производителей. Ожидается, что ежегодный рост продаж будет увеличиваться на 8-12 %. Новые мембраны обладают лучшими характеристиками и все чаще используются в химической промышленности и машиностроении.

К сожалению, различные производители выпускают мембраны различного качества, так как на данный момент пока не существует установленных нормативов, по которому они сравниваются. Следовательно, потребители сталкиваются с вопросом; какой продукт является лучшим для него? Кроме того, необходимо, чтобы мембраны могли быть проверены в лабораторных установках, а затем на пилотных.

Различается два типа мембран: естественные (природные) и искусственные (техногенные).

Биологические (естественные) мембраны содержат двойной слой, состоящий из липидного слоя толщиной 8 μm . Биологические мембраны имеют весьма значимое значение для живых организмов, с одной стороны, способствуя сохранности целостности структуры и элементов клетки, с другой стороны, обеспечивая жизненно важные селективные процессы обмена веществ с окружающей средой. Биологические мембраны несравнимы с точки зрения селективности и обмена веществ и служат в качестве критерия для разработки искусственных мембран.

Искусственные мембраны делятся на жидкие и твердые. Последние изготавливаются из органических или неорганических материалов.

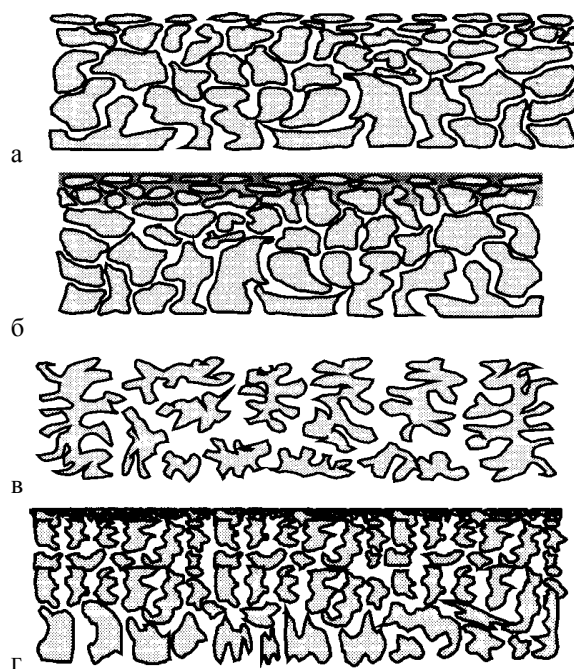


Рис. 3 - Классификация мембран по морфологии и структуре: а) пористые; б) пористые с толстым активным слоем; в) симметричные; г) несимметричные

На рынке предлагаются органические мембраны и в последнее время также композиционные мембраны из неорганических и органических материалов, в которых сочетаются хорошие свойства обоих составляющих. Жидкие мембраны находятся в стадии разработки, ввиду того что они создаются и используются только для исследовательских целей.

Разделение мембран в соответствии с их структурой (рис. 3) тесно связано с механизмом функционирования мембран и их применением.

Пористые мембраны, в основном, используются в процессах ультрафильтрации, микрофильтрации, в то время как мембраны без пор используются в процессе обратного осмоса, первапарации, газоразделения, нанофильтрации и электродиализа.

Особые свойства мембранам без пор придаёт материал, из которого они изготовлены. Известны различные полярные и неполярные мембраны, которые обладают гидрофильными свойствами или же гидрофобностью.

Мембраны также делятся на электропроводящие и неэлектропроводящие. К электропроводящим принадлежат металлические и ионопроводящие мембраны.

Другим критерием для классификации является симметричность или асимметричность мембран.

Асимметричные органические мембраны представляют собой интегрированные фазо-инверсионные асимметричные органические мембраны, которые сделаны из одного полимера или представляют сложный композитный асимметричный комплекс мембраны из различных полимеров.

Вышеназванные мембраны сделаны так, что они имеют высокую проницаемость (за счет тонкого рабочего слоя мембраны) и их отличает хорошая механическая стабильность (наличие толстого поддерживающего слоя под рабочим слоем). Комбинированные асимметричные мембраны имеют очень тонкий активный разделительный слой, который является причиной разделительных свойств мембраны. Так как мембраны механически весьма неустойчивы, на поверхность последних накладываются пористые проницаемые вспомогательные материалы, которые не влияют на разделяющую способность мембраны.

Симметричные мембраны отличает тот факт, что в одном слое комбинированы как активный фильтрационный слой, так и подложка. Симметричные мембраны применяются для диализа и электродиализа.

Современная органическая химия может предоставить информацию о наиболее важных классах мембранных материалов и объяснить взаимосвязь между различными структурами мембраны и их функциями.

В настоящее время для технологии производства мембран используются, в основном, синтетические высокомолекулярные органические соединения, т.е. полимеры или их смесевые композиции, объем производства которых составляет 76 % от

всего ассортимента производимых мембран. Только в последние годы ускорилось развитие керамических мембран.

В таблице 2 показаны некоторые мономерные фрагменты полимеров, которые используются в практике в качестве основных материалов для изготовления мембран. Они включают в себя различные модификации природных целлюлозных соединений нитратов целлюлозы (НЦ) и синтетических полиэтиленовых изделий (ПЭ), полипропилена (ПП), полиакрилонитрила (ПАН), поливинилового спирта (ПВС), поливинилхлорида (ПВХ), полисульфоны (ПС) и др. Выбор одного или нескольких полимеров для создания мембраны не является случайным, а основывается на определенных структурных свойствах полимерных соединений, которые определяются с одной стороны макроскопическими свойствами, таких как термическая, химическая и механическая стабильность и, с другой стороны, микроскопическими (внутренними) свойствами полимера в качестве компонента мембранного элемента.

Полимеры являются высокомолекулярными органическими соединениями, которые состоят из большого количества базовых единиц (мономеров), структурные свойства которых определяются их внешними и внутренними функциями, такими как:

- относительная молекулярная масса;
- химический состав и пространственное расположение в рамках макромолекулы, которые также зависят от типа полимеризации, и взаимодействия между различными макромолекулами.

Относительная молекулярная масса характеризует целые макромолекулы, но здесь мы будем смотреть относительную молекулярную массу каждого мономера. Относительные молярные массы зависят от размера молекулы и длины цепи. Во время полимеризации образуются цепи из молекул разной длины. Полимерные соединения характеризуются степенью полимеризации. С ростом полимерной цепи, соответственно, степень полимеризации увеличивается. Химические и физические взаимодействия между макромолекулами и внутри них повышают стабильность полимера.

Краткие характеристики некоторых полимеров для изготовления мембран приведены ниже.

Поливинилиденфторид (ПВДФ, сополимер ТФЭ с винилиденфторидом, фторопласт-42) обладает меньшей химической и термической стойкостью, чем фторопласт-4, но термопластичен и может обрабатываться литьем. Он растворим в органических растворителях. ПВДФ гидрофобен, мало загрязняется, имеет высокую стойкость к хлору – до 2 000 г/(ч·л), рабочий диапазон pH – от 2 до 11. Используется в качестве разделительного слоя в микрофильтрационных фторопластовых композиционных гидрофобных мембранах. Выпускается в виде комбинированной пленки на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан) с размером пор 0,15, 0,25, 0,45 и 0,6 мкм и общей пористостью 80–85 %. Поддается гофриро-

Таблица 2 - Некоторые полимерные соединения для производства мембран

Формула	Название
	Поливинилиден-фторид
	политетрафторэтилен
	полифениленсульфид
	полифениленоксид
	полифенилен
	полиимид
	поликарбонат
	полисульфон
	полиэфирсульфон
	полиамидимид
	поливинилтриметил-силан
	полиэтилентерефталат
$[-CH_2CH(CN)-]_n$	полиакрилонитрил
	диацетат целлюлозы

ванию, устойчив к действию сильных и слабых кислот; выдерживает стерилизацию автоклавированием и γ -излучением. Используется также для изготовления полых анизотропных волокон.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон, ПТФЭ) обладает наибольшей стойкостью среди фторопластов. Рабочий диапазон pH – от 1 до 13. Применяется для производства пленки для микрофильтрационных мембран. Пленка изготавливается с применением технологии бумагоделания с отливом из спиртовых суспензий тонкоизмельченных порошков. Толщина пленки составляет 200–350 мкм. Используется в гофрированных фильтроэлементах. Гидрофобен, для придания гидрофильных свойств подвергается дополнительной обработке.

Полифениленсульфид (ПФС) – теплостойкий кристаллический полимер, имеющий высокую температуру плавления (~ 280 °С) и высокую химическую стойкость. Обладает комбинацией высоких свойств: сопротивление воспламеняемости, стойкость к сильному радиационному излучению, износостойкостью, высокими допустимыми нагрузками, стабильностью размеров, стойкостью к химическому воздействию в широком диапазоне температур (до 260°С).

Полифениленоксид (ПФО) — простой полиэфир 2, 6-диметилфенола, жесткоцепной термопласт, температура плавления 267 °С, температура начала термодеструкции - 350 °С. ПФО обладает хорошими физико-механическими, электроизоляционными и триботехническими свойствами, масло-, бензостоек, самозатухает, морозостоек до -60 °С.

Полифенилен - неплавкий и нерастворимый в органических растворителях кристаллический полимер. Характерны высокие тепло- и термостойкость (300-600 °С), очень высокая химическая стойкость (даже к кислотам и щелочам), высокая радиационная стойкость, хорошие диэлектрические свойства.

Полиимиды – ароматические гетероциклические полимеры. В зависимости от структуры могут быть термопластичными и термореактивными. Отличаются высокими механическими и электроизоляционными свойствами, широким диапазоном рабочих температур (от –200 до +300 °С), стойкостью к радиации. Стойки к действию растворителей, масел, слабым кислотам и основаниям. Разрушаются при длительном воздействии кипящей воды и водяных паров.

Поликарбонат – сложный полиэфир угольной кислоты. Химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, топливу, маслам; разрушается концентрированными щелочами, кислотами, растворяется во многих органических растворителях, имеет ограниченную стойкость к ионизирующим излучениям.

Полисульфон (ПС) – умеренно гидрофобен, химически стоек, рабочий диапазон pH составляет 2–12, имеет хорошую температурную стабильность до 100 °С. Термопластичен, растворим в органических растворителях. Пористые полупроницаемые анизотропные пленки на основе ароматического полисульфонамида изготавливаются на подложке из лавсановой или полипропиленовой бумаги. Из полисульфона также производят и полые волокна. Используется самостоятельно в мембранах для МФ и УФ, а в

композитных для обратного осмоса – как материал подложки. Для них характерна значительная адсорбция белковых веществ на поверхности в процессе ультрафильтрации, приводящая к загрязнению мембран.

Полиэфирсульфон (ПЭС). Не проявляет гидрофильных или гидрофобных свойств и обычно предпочитается из-за высокой скорости потока и широкого рабочего диапазона pH – от 1 до 14. Мембраны из ПЭС обеспечивают отличное качество при работе с большинством растворов, когда имеет значение отсутствие потерь целевого продукта.

Алифатические полиамиды (ПА, капрон, nylon-6 и nylon-66). Термопластичные полимеры. Полиамидные мембраны по своей природе гидрофильны и смачиваются водой. Они устойчивы при pH от 2 до 13, а также в большинстве органических растворителей. Хорошо выдерживают стерилизацию насыщенным паром в автоклаве при температуре 120 ° C, а также радиационную стерилизацию α -облучением и химическую стерилизацию раствором перекиси водорода. Используется в гофрированных фильтроэлементах.

Кремнийорганические полимеры - хрупкие продукты (кремнийорганические пластики). Наиболее важные свойства - хорошие диэлектрические характеристики, высокая термостойкость, гидрофобность, физиологическая инертность.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан) – термопластичный гидрофобный полимер, принадлежащий к классу полиэфиров полиэтилентерефталевой кислоты. Обладает высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, солям, спиртам, парафинам, минеральным маслам, бензину, жирам, эфиру. Имеет повышенную устойчивость к действию водяного пара. Используется для производства пленок

Полиакрилонитрил (ПАН). Умеренно гидрофильные мембраны на основе сополимеров акрилонитрила, отличающиеся высокой устойчивостью к действию жиров, нефтепродуктов. Вместе с тем мембраны из ПАН менее устойчивы к воздействию сильных кислот и щелочей, чем

мембраны из полиамида и, тем более, из полисульфона.

Ацетаты целлюлозы. Мембраны характеризуется высокой гидрофильностью и очень низкой степенью неспецифической абсорбции, предпочтительна при концентрировании (в особенности многократном) и очистке белков. Рабочий диапазон pH – от 4 до 8.

Регенерированная целлюлоза (РЦ). Эта мембрана также характеризуется высокой степенью гидрофильности. Она предпочтительна при необходимости высокой степени концентрирования протеинов из разбавленных растворов с минимальными потерями. Мембрана устойчива к автоклавированию, легко чистится и отличается высокой химической стабильностью. Рабочий диапазон pH – от 3 до 11.

Полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) – термопластичные гидрофобные полимеры. Отличаются высокой химической стойкостью, низкой стоимостью. Температурная устойчивость незначительна. Используются в виде микрочастиц и волокон для производства микрофильтрационных мембран путем их спекания под давлением. Полипропиленовая бумага применяется в композитных мембранах как материал подложки.

Литература

1. Boneva S., *Management and Education*” Journal, Issue of “Prof. D-r Assen Zlatarov University, Bourgas, 3, 2, 280 – 285 (2007).
2. Boneva S., *Basic aspects of the cohesion policy of the European Union*, 2010. - 376 p.
3. Mochurova M., Boneva S., *Management and Sustainable Development Magazine, Issue of the University of Forestry, Sofia*, 15, 3-4, 106-113 (2006).
4. Мулдер М., *Введение в мембранную технологию*, М.: Мир, 1999. - 513 с.
5. Свитцов А.А., *Введение в мембранные технологии*, М.: ДеЛи принт, 2007. - 208 с.
6. Кестинг Р.Е. *Синтетические полимерные мембраны*, М.: Химия, 1991. - 336 с.
7. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В., *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 21-26 (2012).
8. Шайхиев И.Г. Абдуллин И.Ш., Дряхлов В.О., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. *Вестник Казанского технологического университета*, 11, 43-48 (2010).